

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7403833号
(P7403833)

(45)発行日 令和5年12月25日(2023.12.25)

(24)登録日 令和5年12月15日(2023.12.15)

(51)国際特許分類

F I

C 0 4 B 35/80 (2006.01)

C 0 4 B 35/80

C 0 8 J 5/04 (2006.01)

C 0 8 J 5/04

C F H

C 0 4 B 35/84 (2006.01)

C 0 4 B 35/84

請求項の数 28 (全27頁)

(21)出願番号 特願2020-528533(P2020-528533)
 (86)(22)出願日 平成30年8月3日(2018.8.3)
 (65)公表番号 特表2020-529962(P2020-529962 A)
 (43)公表日 令和2年10月15日(2020.10.15)
 (86)国際出願番号 PCT/IB2018/055842
 (87)国際公開番号 WO2019/026035
 (87)国際公開日 平成31年2月7日(2019.2.7)
 審査請求日 令和3年7月19日(2021.7.19)
 (31)優先権主張番号 102017000089373
 (32)優先日 平成29年8月3日(2017.8.3)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 イタリア(IT)

(73)特許権者 520040810
 ペトロセラミクス・エス・ピー・エー・
 PETROCERAMICS S. P.
 A.
 イタリア国、ベルガモ、24040 ス
 テツァーノ、ピアレ・エウロパ 2
 Viale Europa, 2, 240
 40 Stezzano, Bergam
 o, Italy
 (74)代理人 110003708
 弁理士法人鈴榮特許総合事務所
 (74)代理人 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (74)代理人 100103034
 弁理士 野河 信久

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 予備含浸繊維強化複合材料、ならびに前記予備含浸材料の成形および後続の熱分解によ
 って得られる繊維強化複合セラミック材料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

繊維塊に高分子結合剤組成物を含浸することによって得られ、繊維強化複合セラミック材料を得るために後続の成形および熱分解操作にかけられることが意図される、層状の予備含浸繊維強化複合材料であって、前記高分子結合剤組成物が、シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される1種以上の樹脂をベースとし、任意に、1種以上の有機樹脂を含んでもよく、前記シロキサン樹脂がポリシロキサンを含み、前記シルセスキオキサン樹脂がポリシルセスキオキサンを含むこと、ならびに前記高分子結合剤組成物が、50℃～70℃の温度で55000～10000mPa sの粘度を有する液体であることを特徴とし、前記高分子結合剤組成物が、繊維質塊の隙間を満たす、架橋していないまたは部分的にのみ架橋した高分子結合マトリックスを形成し、

前記高分子結合剤組成物が、

－ シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される、40℃～90℃の融点範囲を有する、室温で固体の少なくとも1種の樹脂；ならびに

－ シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される、室温で1mPa s～5000mPa sの粘度を有する、室温で液体の少なくとも1種の樹脂；の混合物を含む、

予備含浸繊維強化複合材料。

【請求項2】

前記高分子結合剤組成物が、シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群

から選択される樹脂のみを含み、有機樹脂を含まない、請求項 1 に記載の材料。

【請求項 3】

前記高分子結合剤組成物が、前記予備含浸繊維強化複合材料の 25 重量%～60 重量%を構成し、前記繊維質塊が、前記予備含浸繊維強化複合材料の 40 重量%～75 重量%を構成する、請求項 1 または 2 に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

【請求項 4】

室温で固体の樹脂と室温で液体の樹脂との重量比が、100/30～100/50 である、請求項 2 または 3 に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

【請求項 5】

周囲温度で固体の樹脂が、フェニルシロキサン、メチルシロキサン、メチルメトキシシルセスキオキサン、メチルシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択され、前記周囲温度で液体の樹脂が、メチルメトキシシロキサンおよびメチルフェニルビニルシロキサン樹脂からなる群から選択される、請求項 4 に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

【請求項 6】

前記高分子結合剤組成物が、

— シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される、周囲温度で 1 mPa s～5000 mPa s の粘度を有する、周囲温度で液体の単一の樹脂；ならびに

— 粉末形態の不活性フィラー

の混合物を含み、

不活性フィラーと室温で液体のポリマーとの体積比が 10/100～40/100 である、請求項 1、2 または 3 に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

【請求項 7】

前記高分子結合剤組成物が、ポリシロキサンおよびポリシルセスキオキサンを可溶化することができる化合物から選択される少なくとも 1 種の溶媒をさらに含む、請求項 1～6 の何れか 1 項に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

【請求項 8】

少なくとも 1 種の溶媒がジビニルベンゼンである、請求項 7 に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

【請求項 9】

前記高分子結合剤組成物が、100℃よりも高い温度で前記高分子組成物のポリマーの架橋を促進するように適合された少なくとも 1 種の触媒をさらに含む、請求項 1～6 の何れか 1 項に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

【請求項 10】

前記触媒が、チタネート、金属オクトエートおよびアミンからなる群から選択される、請求項 9 に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

【請求項 11】

前記触媒が、チタンテトラブタノレート、亜鉛オクトエートおよび N-3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミンからなる群から選択される、請求項 9 に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

【請求項 12】

前記触媒が、前記予備含浸繊維強化複合材料の高分子マトリックスの 1 重量%未満を構成する、請求項 9 に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

【請求項 13】

前記高分子結合剤組成物が、断熱性不活性フィラーをさらに含む、請求項 1～6 の何れか 1 項に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

【請求項 14】

断熱性不活性フィラーが、酸化物、シリケートおよびホスフェートまたはそれらの組合せからなる群から選択される請求項 13 に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

【請求項 15】

10

20

30

40

50

前記断熱性不活性フィラーが、前記予備含浸繊維強化複合材料の１体積％～３０体積％を構成する、請求項１３に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

【請求項１６】

前記繊維質塊が、カーボンファイバー、ガラスファイバー、セラミックファイバーまたはそれらの混合物からなる群から選択される繊維からなる、請求項１～６の何れか１項に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

【請求項１７】

前記カーボンファイバーがポリアクリロニトリル（PAN）由来のカーボンファイバーおよび／またはピッチ由来のカーボンファイバーである、請求項１６に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

【請求項１８】

前記ガラスまたはセラミックファイバーが、シリカ、アルミナ、ジルコニアまたは炭化ケイ素からなる、請求項１６に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

【請求項１９】

前記繊維質塊が、織物または不織布の１つ以上の層を形成する連続繊維からなる、請求項１～６の何れか１項に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

【請求項２０】

前記繊維質塊が、前記高分子結合剤組成物によって形成されたマトリックス中に分散したチョップドファイバーからなる、請求項１～１９の何れか１項に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

【請求項２１】

繊維強化複合材料を作製するために後続の成形および完全硬化操作にかけられることが意図される予備含浸繊維強化複合材料を作製するための方法であって、以下の操作工程：

- － 繊維質塊を層状に配置する工程；
- － 高分子結合剤組成物を配置する工程；
- － 前記繊維質塊に前記高分子結合剤組成物を含浸して予備含浸繊維強化複合材料を得る工程

を含み、

前記高分子結合剤組成物が、シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される１種以上の樹脂をベースとし、任意に、１種以上の有機樹脂を含んでもよく、前記シロキサン樹脂が、ポリシロキサンを含み、前記シルセスキオキサン樹脂がポリシルセスキオキサンを含むこと、ならびに前記高分子結合剤組成物が、５０℃～７０℃の温度で５５０００～１００００ｍＰa sの粘度を有する液体であることを特徴とし、前記含浸工程後に、前記高分子結合剤組成物が、前記繊維質塊の隙間を満たす、架橋していないまたは部分的にのみ架橋した高分子結合マトリックスを形成し、前記高分子結合剤組成物が、

- － シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される、４０℃～９０℃の融点範囲を有する、室温で固体の少なくとも１種の樹脂；ならびに
- － シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される、室温で１ｍＰa s～５０００ｍＰa sの粘度を有する、室温で液体の少なくとも１種の樹脂；の混合物を含む、方法。

【請求項２２】

繊維強化複合セラミック材料を製造するための方法であって、以下の操作工程：

- － 請求項１～２０の何れか１項に記載の高分子結合剤組成物を含む予備含浸繊維強化複合セラミック材料を配置する工程；および

- － 前記予備含浸繊維強化複合セラミック材料を成形して、前記高分子結合剤組成物を少なくとも部分的に硬化させて、繊維強化複合材料を得る工程；

- － 前記繊維強化複合材料を４００℃～１５００℃の温度での熱分解にかける工程
- を含み、

前記成形が、前記予備含浸繊維強化複合セラミック材料の前記高分子結合剤組成物の前記

10

20

30

40

50

1種以上の樹脂の硬化、したがって、前記予備含浸繊維強化複合セラミック材料の繊維質塊の隙間でそれ自体展開し、前記高分子結合剤組成物の前記1種以上の樹脂の硬化によって誘導される架橋の結果として互いに架橋したポリシロキサンおよび／またはポリシルセスキオキシサンをベースとする、固体高分子結合マトリックスの形成につながることを特徴とし、前記熱分解が、前記固体高分子結合マトリックスの部分分解ならびに前記ポリシロキサンおよび／または前記ポリシルセスキオキシサンの炭化ケイ素およびSi-O-C鎖からなる非晶質構造への少なくとも部分変換のために、前記固体高分子結合マトリックス中の細孔の形成を引き起こして、前記繊維強化複合材料から繊維強化複合セラミック材料を得る、方法。

【請求項23】

前記成形が、真空バギングおよび後続の硬化の熱処理によって実施される、請求項22に記載の方法。

【請求項24】

前記真空バギングが、2～14barの圧力および180℃～300℃の温度で60～150分の時間にわたって実施される、請求項23に記載の方法。

【請求項25】

前記成形が、圧縮成形技術によって熱間で実施される、請求項22に記載の方法。

【請求項26】

前記成形が、40bar以上の圧力および200℃以上の温度で60～150分の時間にわたって実施される、圧縮成形技術によって熱間で実施される、請求項25に記載の方法。

【請求項27】

前記熱分解工程後に行われる、前記繊維強化複合セラミック材料を高密度化する工程を含む、請求項22～25の何れか1項に記載の方法。

【請求項28】

前記熱分解工程後に行われる、前記繊維強化複合セラミック材料を高密度化する工程であって、ポリマー浸透熱分解（PIP）技術を用いて行われる、工程を含む、請求項22～25の何れか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

【0001】本発明は、予備含浸繊維強化複合材料、ならびに前記予備含浸（プリプレグ）材料の成形および後続の熱分解によって得られる繊維強化複合セラミック材料に関する。

【0002】

【0002】本発明による予備含浸繊維強化複合材料（以下、より簡潔に、「プリプレグ」とも呼ぶ）は、繊維強化複合セラミック材料を得るために連続する成形および熱分解操作にかけられることが意図され、中温で、さらには400℃を超えて作用することが意図される構成成分、たとえば、耐熱隔壁または高温で作用することが意図される他の構成成分を、連続する処理および加工プロセス（成形、熱分解および場合により高密度化）によって製造するための基本材料としての用途が見出される。

【技術水準】

【0003】公知の通り、技術用語において、高分子結合剤組成物が予備含浸された繊維強化複合材料は、簡潔に「プリプレグ」と呼ばれる。

【0003】

【0004】プリプレグは、織物または不織布を形成するように配置され、熱硬化性または熱可塑性高分子組成物を含浸された繊維、一般的には、カーボンファイバーおよび／またはガラスファイバーおよび／またはセラミックファイバーからなる。任意の成形プロセスの間、繊維を含浸する高分子組成物は、繊維を互いに固定する結合マトリックスを形成する。

【0004】

【0005】熱可塑性マトリックスは、材料の典型的なガラス転移温度よりも高い温度に加熱

10

20

30

40

50

することによって加工される。これにより、可逆プロセスにおいて温度が再度ガラス転移温度（ T_g ）未満になるまで、ポリマー鎖は互いに滑動することが可能になる。

【0005】

【0006】熱硬化性マトリックスの場合、加工プロセスは、隣接する鎖の相対運動が妨げるような量の化学結合が隣接する鎖間でつくられて（架橋または硬化）、ポリマーが不可逆プロセスにおいて硬化される前に、行われる。

【0006】

【0007】プリプレグ製造において、使用される熱硬化性高分子組成物は、有機樹脂、一般的には、エポキシドもしくはフェノール、またはビニルエステルもしくはシアネートエステルをベースとする樹脂をベースとする。これらの目的のために、これらの樹脂ファミリーのうち、含浸フェーズの間の繊維と樹脂の間の所望の度合いの融合／含浸を得ることが可能になるようなレオロジー特性（特に、粘度）を有する樹脂が使用される。

【0007】

【0008】プリプレグの製造において、使用される熱可塑性高分子結合剤組成物は、たとえば、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルイミド（PEI）およびポリパラフェニレンスルフィド（PPS）である。

【0008】

【0009】プリプレグの製造の間、熱硬化性高分子マトリックスは、架橋しないか、または部分的にのみ架橋して、プリプレグを操作可能にするが、それでも加工可能である。このために、プリプレグは、低温で保存して、架橋の完了を回避する。

【0009】

【0010】効果を発揮するために、プリプレグを製造するための方法は、繊維を平坦面に置き、この構成において繊維に高分子組成物を含浸する、含浸工程を含む。この工程の間、従来技術では、使用される高分子組成物に従って様々な温度で、熱硬化性高分子組成物の部分架橋が起こり得る。次いで、材料は、周囲温度に冷却される。次いで、プリプレグは、加工可能な平箔の形態で利用可能であり、次いでこれは、たとえば、積層または圧延および後続の成形操作によって加工されてさらに複雑な形状を有する構成成分を得てもよい。

【0010】

【0011】有機樹脂は、部分架橋後に既に良好な機械抵抗特性を有するプリプレグをもたらす。

【0011】

【0012】しかしながら、有機樹脂で作製されたプリプレグは、それらから得られる材料の特性に影響を及ぼす、またはそれらを所定の用途において事実上使用できなくする一連の制限を有する。

【0012】

【0013】たとえば、有機樹脂は、熱分解の結果として、炭素質残渣を形成し、これはまた、エポキシ樹脂の場合、非常に制限され、複合体の良好なまとまりを保証するには不十分である。前記炭素質残渣は、さらに、酸化環境中高温での用途には適しておらず、良好な耐摩耗性を保証するのに十分な硬度を有さない。

【0013】

【0014】たとえば、熱分解の結果としてエポキシ樹脂の収率が低いことにより、エポキシ樹脂をベースとするプリプレグは、高密度化プロセスのためのプリフォームの製造のためには不適当なものになる。

【0014】

【0015】有機樹脂をベースとする伝統的なプリプレグには、たとえば、以下の制限：

－ 樹脂の完全架橋後に得られる複合体の低い操作温度；これらの複合体は、優れた機械抵抗特性を有するが、それらは、酸化雰囲気中では200℃を超えて作用するのが困難である；

－ 得られる化合物中の炭素質マトリックスの存在に起因した、機械摩耗による摩損へ

10

20

30

40

50

の低い抵抗；

- － 熱分解の結果としての非晶質および／または結晶無機構造の生成が不可能であること；
- － 複合体を、高い熱放散能が必要とされる用途に適さないものにする、複合体の低い熱伝導率を示し得る。

【0015】

[0016] 400℃～1500℃の温度の熱分解の結果として、非晶質および／または結晶無機構造の形成をもたらして、こうして得られた複合材料を、

- － 高い熱伝導率を特徴とする；
- － 高密度化プロセスのためのプリフォームの製造に適當である；
- － より高い硬度を特徴として、優れた耐摩耗性を保証するものにし得るプリプレグを得る必要性が存在する。

【0016】

[0017] 今日まで、この必要性は満たされていないが、これは、代替樹脂、たとえば、シリコーン-有機プレセラミック樹脂（シロキサン樹脂、シラザン樹脂など）は、前述の技術要件を潜在的に満たすことができるにもかかわらず、それらを、一般的なプリプレグ作製技術を用いた繊維質塊の含浸に適さないものにするようなレオロジー特性を有するためである。

【発明の説明】

【0017】

[0018] したがって、本発明の目的は、従来技術に関する前述の問題を排除または少なくとも低減して、有機樹脂、たとえば、エポキシドもしくはフェノール樹脂、またはビニルエステルもしくはシアネートエステルをベースとする樹脂を含有しないまたは少なくともそれらのみを含有することはない高分子結合剤組成物を含む予備含浸繊維強化複合材料（プリプレグ）を利用可能にすることである。

【0018】

[0019] 特に、本発明の目的は、有機樹脂、たとえば、エポキシ樹脂またはフェノール樹脂を含有しないまたは少なくともこれらのみを含有することはない、400℃～1500℃の温度での熱分解の結果として、非晶質および／または結晶無機構造の形成をもたらして、こうして得られた複合材料を高温プロセスのためのプリフォームの製造に適當なものにし得る、高分子結合剤組成物を含む予備含浸繊維強化複合材料（プリプレグ）を利用可能にすることである。

【0019】

[0020] 特に、本発明の目的は、有機樹脂、たとえば、ビニルエステルまたはシアネートエステルをベースとするエポキシ樹脂またはフェノール樹脂を含有しないまたは少なくともこれらのみを含有することはない、400℃～1500℃の温度での熱分解の結果として、非晶質および／または結晶無機構造の形成をもたらして、こうして得られた複合材料を、高密度化プロセスのためのプリフォームを製造するのに適當、かつ高い硬度を特徴として、優れた耐摩耗性および高い熱伝導率を保証するものにし得る、高分子結合剤組成物を含む予備含浸繊維強化複合材料（プリプレグ）を利用可能にすることである。

【0020】

[0021] 本発明の技術的特徴は、1つ以上の純粹に例示であり非限定である態様を提示する添付の図面を参照することにより、以下の特許請求の範囲の内容から明らかに理解することができ、その利点は、以下の詳細な説明においてより容易に明らかとなる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】 プリプレグの熱間成形（圧縮成形による）によって得られ、その熱分解によって繊維強化複合セラミック材料が得られる、繊維強化複合材料の密度対成形圧力のグラフを示す。

10

20

30

40

50

【詳細な説明】

【0022】

[0022]本発明は、専門用語でプリプレグとして公知の、繊維質塊に高分子結合剤組成物を含浸して得られた、層状の予備含浸繊維強化複合材料に関連する。

【0023】

[0023]前記予備含浸繊維強化複合材料は、繊維強化複合セラミック材料を得るために連続する後続の成形および熱分解操作にかけられることが意図される。

【0024】

[0024]本発明によると、もっぱら有機樹脂（フェノールもしくはエポキシ樹脂またはビニルエステルもしくはシアネートエステルをベースとする樹脂）を含浸された伝統的なプリプレグとは異なり、高分子結合剤組成物は、シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される1種以上の樹脂をベースとする。

10

【0025】

[0025]「～をベースとする」という表現は、シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される樹脂が、高分子結合剤組成物の少なくとも70重量%を構成することを意味する。

【0026】

[0026]任意に、前述の高分子結合剤組成物は、有機樹脂、好ましくはエポキシ樹脂、フェノール樹脂および／またはビニルエステルもしくはシアネートエステルをベースとする樹脂を含み得る。しかしながら、有機樹脂は、存在する場合、高分子結合剤組成物の30重量%超を構成することはない。

20

【0027】

[0027]好ましくは、前述の高分子結合剤組成物は、シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される樹脂のみを含み、有機樹脂を含まない。

【0028】

[0028]シルセスキオキサン樹脂は、ポリシロキサンを含む高分子樹脂であるかまたはポリシロキサンをベースとし、一方、シルセスキオキサン樹脂は、ポリシルセスキオキサンを含む高分子樹脂であるかまたはポリシルセスキオキサンをベースとする。

【0029】

[0029]ポリシロキサンおよびポリシルセスキオキサンは、主鎖中にケイ素－酸素結合が存在することを特徴とする化合物である。

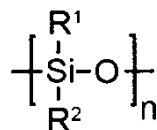
30

【0030】

[0030]ポリシロキサンは、以下の基本構造

【0031】

【化1】



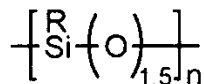
【0032】

を有し、一方、ポリシルセスキオキサンは、以下の基本構造

40

【0033】

【化2】



【0034】

を有する。

【0035】

[0031]本発明の別の側面によると、前述の高分子結合剤組成物は、50℃～70℃の温

50

度で55000～10000mPasの粘度を有する液体である。

【0036】

【0032】特に、粘度は、文中で他に示されない限り、Brookfield粘度計を用いて、 1秒^{-1} の剪断速度で測定されると理解される。

【0037】

【0033】特に、前述の高分子結合剤組成物は、およそ60℃の温度以下では擬塑性液体であり、この温度を超えるとニュートン挙動を示す傾向があり、50℃および 1秒^{-1} でおよそ55000mPas～剪断速度に関わらず70℃でおよそ10000mPasの粘度を有する。

【0038】

【0034】特に、高分子組成物はまた、温度が低下するにつれて増加する擬塑性挙動（剪断速度が増加するにつれて粘度が低下する）を有する。この特徴により、高分子組成物が周囲温度において弾性で可撓性の固体様の挙動を示し、したがって、それが滴り落ち、繊維から分離することを防ぐことが可能になる。昇温では、これとは対照的に、高分子組成物は、ほぼニュートンになるまで、次第により液体様の挙動を示すようになる傾向がある。50℃での粘度は、 1秒^{-1} の剪断速度を適用しておよそ55000mPas、 3秒^{-1} の剪断速度を適用して25000mPasと等しい。60℃では、粘度は、 3秒^{-1} でおよそ18000mPasであり、 8.5秒^{-1} で16000mPasを測定し、したがって、ニュートン流体の典型的挙動を示す傾向がある。

【0039】

【0035】これらのレオロジー特性により、高分子結合剤組成物は、層状の予備含浸繊維強化複合材料を製造する方法において繊維質塊を含浸するのに特に適したものになり、これまでその使用を妨げてきた制限が克服される。

【0040】

【0036】本発明による層状の予備含浸繊維強化複合材料では、高分子結合剤組成物は、架橋していないまたは部分的にのみ架橋した結合マトリックスを形成し、これは、繊維質塊の隙間を満たす。このように、層状の繊維強化複合材料は、一方では操作可能であり、他方ではなお可撓性である。プリプレグ中の高分子結合剤組成物の固化は、その硬化を伴い、結果として加工性特性を失う。

【0041】

【0037】有利には、本発明による層状の予備含浸繊維強化複合材料は、プリプレグの製造のための伝統的な製造方法：

- － 繊維質塊を層状に配置する工程；
 - － その間に繊維質塊に高分子結合剤組成物を含浸する、特に60～100℃の温度での含浸工程であって、高分子結合剤組成物が部分的に架橋してもよい、工程；および
 - － 周囲温度に冷却し、こうして複合材料を得る工程
- により得ることができる。

【0042】

【0038】特に、繊維質塊への高分子結合剤組成物の適用は、事前に高分子組成物を移動支持体（たとえば、紙製の）に堆積して得ることができる。移動支持体の存在により、繊維質塊への高分子結合剤組成物の堆積が促進される。移動支持体への高分子組成物の堆積は、いわゆる、高分子結合剤組成物の薄膜化工程において達成される。

【0043】

【0039】あるいは、高分子結合剤組成物は、繊維質塊に直接適用することができる。

【0044】

【0040】特に、本発明による予備含浸繊維強化複合材料は、次いで、さらにより複雑な形状を有する構成成分を得るために、たとえば層化または圧延および後続の成形操作によって、続いて加工されてもよい加工可能な平箔の形態で得ることができる。これらの構成成分は、特定の特徴を有する最終製品を得るためにさらなる処理（完全架橋、熱分解、高密度化）に続いてかけられる。

【0045】

【0041】シロキサンおよびシルセスキオキサン樹脂は、カーボンファイバーまたはガラスファイバーまたはセラミックファイバーをベースとするプリプレグを製造するために通常使用される有機（主にエポキシド）樹脂とは異なる特徴を有する。

【0046】

【0042】シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂の固有の特徴は、400～900℃の温度での熱分解の結果として、Si-O-C鎖からなる非晶質構造を形成することができることである。これらの構造は、およそ1300～1500℃のより高温での熱処理によって結晶化することができる。このようにして、シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される樹脂から開始して、炭化ケイ素、技術的な目的の特

10

性、たとえば、非常に高い硬度、高弾性率、高融点および熱安定性、高熱伝導率を有する化合物を形成することが可能である。

【0047】

【0043】実際、有機樹脂は、熱分解の結果として、炭素質残渣を形成し、これはまた、エポキシ樹脂の場合、非常に制限され、複合体の良好なまとまりを保証するには不十分である。前記炭素質残渣は、さらに、酸化環境中高温での用途には適しておらず、良好な耐摩耗性を保証するのに十分な硬度を有さない。このため、本発明によると、高分子結合剤組成物は、好ましくは有機樹脂を含有しない。何れの場合も、有機樹脂の存在によってもたらされる負の影響を制限するために、有機樹脂の含有量は、高分子結合剤組成物の30重量%以下である。

20

【0048】

【0044】有機樹脂は、理論的には、「硬化されたまま」、低温で使用するプリプレグの製造により好適であるが、これは、それらが複合体に優れた機械特性をもたらすからである。

【0049】

【0045】本発明による、熱分解および任意に高密度化された、シロキサン樹脂および／またはシルセスキオキサン樹脂をベースとする高分子結合剤組成物を含む予備含浸繊維強化複合材料は、もっぱら有機ベースの化合物が作用できない条件において高温での適用に特に適する。

【0050】

【0046】本発明による予備含浸繊維強化複合材料（プリプレグ）から開始して得られる材料は、熱分解および高密度化されることになるプリフォームを得るために使用することができる。

30

【0051】

【0047】熱分解後の重量損失が低減され、炭化ケイ素が形成される可能性のあることを考慮すると、シロキサンまたはシルセスキオキサン樹脂は、高密度化されることになるプリフォームの作製に適する。「高密度化」という用語は、プロセス、たとえば、ポリマー含浸および熱分解（PIP）または液体ケイ素浸透（LSI）を意味する。

【0052】

【0048】以下でより詳細に記載される通り、熱分解および任意に高密度化後、本発明によるプリプレグから得られる複合体の特徴は、

40

- － 中程度の機械特性（およそ300～350MPa以下の極限引っ張り応力、この値は、繊維ならびに高密度化の種類およびレベルを含む多くの要素によって影響を受ける）；
- － 低い熱伝導率（ $> 1 \text{ W} / (\text{m} \cdot ^\circ \text{K})$ ）；
- － 良好な耐摩損性；
- － 何れの場合も高密度化プロセスに応じて可変である、1000℃以下の作用温度である。

【0053】

【0049】このようにして得られた複合体が目的とし得る用途は、たとえば、耐熱隔壁または高温で操作することが意図される他の構成成分である。

50

【0054】

【0050】プリフォームがPIP技術を用いた高密度化プロセスにかけられる場合、上記の利点は明白である。ケイ素含有樹脂の使用は、直接、プリフォーム中のマトリックス中に炭化ケイ素を生成させる唯一の方法である。プリフォームが有機樹脂をベースとするプリプレグから製造された場合、これは、どのようにも得ることはできない。この側面により、PIP技術を用いて、もっぱら有機樹脂から得られた炭素質プリフォームに同じ技術を適用して得られた複合体よりもマトリックス中の炭化ケイ素の含有量が著しく高い複合体を実現することが可能になる。

【0055】

【0051】逆に、これらの利点は、LSI技術を用いた高密度化の場合にはあまり明白ではない。ケイ素を用いた浸透により、有機ベースのプリプレグ（たとえば、フェノールプリプレグ）から開始してもマトリックス中に大量の炭化ケイ素の形成が可能になることを想起すべきである。

【0056】

* * *

【0052】本発明の好ましい態様によると、前述の高分子結合剤組成物は、前記予備含浸繊維強化複合材料の25重量%～60重量%を構成し、一方、繊維質塊は、前記予備含浸繊維強化複合材料の40重量%～75重量%を構成する。

【0057】

【0053】繊維および高分子結合剤組成物の含有量は、本発明によるプリプレグから開始して製造される最終材料において得られる特徴に応じて変化し得る。

【0058】

【0054】繊維含有量の高いプリプレグは、高い機械特性が必要とされる用途により適する。逆に、高分子結合剤組成物の百分率がより高いと、より高い作用温度、耐炎性保護または耐機械摩耗が必要とされる用途により適し得る。

【0059】

【0055】本発明の好ましい態様によると、前述の高分子結合剤組成物は、
— シロキサンおよびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される、40℃～90℃の融点範囲を有する、室温で固体の少なくとも1種の樹脂；ならびに
— シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される、周囲温度で1mPa s～5000mPa sの粘度を有する、室温で液体の少なくとも1種の樹脂の混合物を含む。

【0060】

【0056】一般に、周囲温度で固体の樹脂と周囲温度で液体の樹脂との重量比は、得られる高分子結合剤組成物が50℃～70℃の温度で5500～10000mPa sの粘度を有する液体であるように選択される。

【0061】

【0057】特に、前述の高分子結合剤組成物は、およそ60℃以下の温度では擬塑性液体であり、この温度を超えるとニュートン挙動を示す傾向があり、50℃および1秒⁻¹でおよそ55000mPa s～剪断速度に関わらず70℃でおよそ10000mPa sの粘度を有する。

【0062】

【0058】特に、高分子組成物はまた、温度が低下するにつれて増加する擬塑性挙動（剪断速度が増加するにつれて粘度が低下する）を有する。この特徴により、高分子組成物が周囲温度において弾性で可撓性の固体様の挙動を示し、したがって、それが滴り落ち、繊維から分離することを防ぐことが可能になる。昇温では、これとは対照的に、高分子組成物は、ほぼニュートンになるまで、次第により液体様の挙動を示すようになる傾向がある。50℃での粘度は、1秒⁻¹の剪断速度を適用しておよそ55000mPa s、3秒⁻¹の剪断速度を適用しておよそ25000mPa sと等しい。60℃では、粘度は、3秒⁻¹でおよそ18000mPa sであり、8.5秒⁻¹で16000mPa sと測定され、し

10

20

30

40

50

たがって、ニュートン流体の典型的挙動を示す傾向がある。

【0063】

[0059]好ましくは、室温で固体の樹脂と室温で液体の樹脂との重量比は、100／30～100／50である。

【0064】

[0060]有利には、前述の高分子結合剤組成物は、周囲温度で固体の樹脂と液体の樹脂の前述の混合物から完全になり得る。

【0065】

[0061]好ましくは、周囲温度で固体の樹脂は、フェニルシロキサン樹脂（たとえば、市販製品である、Silres 601、またはRSN-0217）、メチルシロキサン樹脂、メチルフェニルシルセスキオキサン樹脂（たとえば、市販製品Silres H44）、またはメチルシルセスキオキサン樹脂（たとえば、市販製品Silres MK）からなる群から選択される。

【0066】

[0062]好ましくは、周囲温度で液体の樹脂は、メチルメトキシシロキサン樹脂（たとえば、市販製品Silres MSE 100）およびメチルフェニルビニルシロキサン樹脂（たとえば、市販製品Silres H62 C）からなる群から選択される。

【0067】

[0063]有利には、液体樹脂は、溶媒を含まないまたは溶媒含有量2重量%未満の液体シロキサン樹脂の中から選択することができる。

【0068】

[0064]本発明の好ましい態様によると、固体樹脂は、フェニルシロキサン樹脂であり、一方、液体樹脂は、メチルメトキシシロキサン樹脂である。

【0069】

[0065]有利には、前述の高分子結合剤組成物は、ポリシロキサンおよびポリシルセスキオキサンを可溶化することができる化合物の中から選択される少なくとも1種の溶媒をさらに含み得る。溶媒の機能は、樹脂のレオロジー特性を経時的に維持し、したがって、プリプレグがより容易に加工され、より長い時間にわたって保存され得るように、より長い時間にわたってプリプレグを操作可能にすることである。

【0070】

[0066]好ましくは、前述の溶媒はジビニルベンゼンであり、これは、この目的のために使用可能な他の溶媒、たとえば、トルエンまたはアセトンとは異なり、低蒸気圧を有し（これは蒸発しにくい傾向である）、非可燃性であるという利点を有する。

【0071】

[0067]好ましくは、溶媒（存在する場合）は、予備含浸繊維強化複合材料の1重量%未満を構成する。好ましくは、溶媒（存在する場合）は、予備含浸繊維強化複合材料の0.2重量%以上を構成する。

【0072】

[0068]有利には、前述の高分子結合剤組成物は、100℃を超える温度で高分子結合剤組成物のポリマー（ポリシロキサンおよび／またはポリシルセスキオキサン）の架橋を促進するように適合された少なくとも1種の触媒を含み得る。

【0073】

[0069]触媒は、断片を形成するのに必要な時間および温度を低減することから、触媒の存在により、方法がより工業生産に好適なものになる。

【0074】

[0070]特に、触媒は、100℃未満の温度で、高分子組成物に直接挿入することができ、または触媒は、プリプレグの調製の間に高分子結合剤組成物に添加することができ、その結果、これらの工程の間、触媒は、休止状態のままであり、高分子結合剤組成物の架橋反応を開始させない。次いで、触媒は、続いて組成物が形成される温度（たとえば、150～180℃）でその機能を発揮しなくてはならない。

【0075】

【0071】好ましくは、触媒は、チタネート、金属オクトエートおよびアミンまたはそれらの組合せからなる群から選択される。

【0076】

【0072】なおより好ましくは、触媒は、チタンテトラブタノレート（たとえば、Wackerによって製品名「Catalyst TC 44」で供給されているもの）；亜鉛オクトエート；およびN-〔3-（トリメトキシシリル）プロピル〕エチレンジアミン（たとえば、Wackerによって商品名「Geniosil GF 91」で供給されているもの）からなる群から選択される。

【0077】

【0073】触媒（存在する場合）は、予備含浸繊維強化複合材料の高分子マトリックスの1重量%未満を構成する。

【0078】

【0074】本発明の代替的な態様によると、前述の高分子結合剤組成物は、
－ シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される、周囲温度で1mPa s～5000mPa sの粘度を有する周囲温度で液体の単一の樹脂；ならびに
－ 繊維質塊の含浸を可能にするのに必要なレオロジー特性を高分子結合剤組成物にもたすことができる粉末形態の不活性フィラー
の混合物を含み得る。

【0079】

【0075】「不活性」という用語は、硬化反応に関与しない物質を意味する。

【0080】

【0076】特に、粉末形態の不活性フィラーは、周囲温度で液体の樹脂の粘度を増加させるために導入される。

【0081】

【0077】一般に、粉末形態の不活性フィラーと周囲温度で液体のポリマーとの体積比は、それらの混合物から得られる高分子結合剤組成物が50℃～70℃の温度で55000～10000mPa sの粘度を有する液体であるように選択される。

【0082】

【0078】好ましくは、不活性フィラーと室温で液体のポリマーとの体積比は、10/100～40/100である。

【0083】

【0079】有利には、前述の高分子結合剤組成物は、周囲温度で液体の樹脂と不活性フィラーの前述の混合物から完全になり得る。

【0084】

【0080】有利には、前述の高分子結合剤組成物（それが複数の樹脂の混合物で定義される場合であっても）は、好ましくは、酸化物、シリケート、ホスフェートまたはそれらの組合せからなる群から選択される断熱性不活性フィラーをさらに含み得る。

【0085】

【0081】好ましくは、断熱性不活性フィラーは、予備含浸繊維強化複合材料の1体積%～30体積%を構成する。

【0086】

【0082】高分子結合剤組成物への断熱性不活性フィラーの導入は、予備含浸繊維強化複合材料が熱バリアとして使用される材料を作製するために使用される場合、好ましい。

【0087】

【0083】有利には、前述の繊維質塊は、カーボンファイバー；ガラスファイバー；セラミックファイバー；またはそれらの混合物からなる群から選択される繊維からなり得る。

【0088】

【0084】特に、カーボンファイバーは、ポリアクリロニトリル（PAN）由来のカーボンファイバーおよび／またはピッチ由来のカーボンファイバーである。

10

20

30

40

50

【0089】

【0085】特に、ガラスまたはセラミックファイバーは、シリカ、アルミナ、ジルコニアまたは炭化ケイ素からなる。

【0090】

【0086】好ましい態様によると、前述の繊維質塊は、カーボンファイバー（PANまたはピッチ）のみからなる。

【0091】

【0087】好ましくは、繊維質塊は、織物または不織布の1つ以上の層を形成する連続繊維からなる。

【0092】

【0088】あるいは、繊維質塊は、前述の高分子結合剤組成物によって形成されたマトリックス中の切断された繊維からなり得る。

【0093】

* * *

【0089】述べられている通り、繊維および高分子結合剤組成物の含有量は、本発明によるプリプレグから開始して製造される最終材料において得られる特徴に応じて変化し得る。繊維含有量の高いプリプレグは、高い機械特性が必要とされる適用により適する。逆に、樹脂の百分率がより高いと、より高い作用温度、耐炎性保護または耐機械摩耗が必要とされる用途により適し得る。

【0094】

【0090】有機樹脂を含まない本発明による予備含浸繊維強化複合材料の一部の配合物が、以下の2つの表、表1および2に提示される。

【0095】

【表1】

配合物1	ピッチ繊維をベースとする プリプレグ	PAN繊維をベースとする プリプレグ
	[wt%]	[wt%]
固体樹脂 RSN-0217 (Dow Corning)	20 -40	20 -40
液体樹脂 Silres MSE100 (Wacker)	<20	<20
ジビニルベンゼン(DVB)	< 1	< 1
繊維含有量	40- 70	40- 70

表1

【0096】

【表2】

配合物2	ピッチ繊維をベースとす るプリプレグ	PAN繊維をベースとする プリプレグ
	[重量%]	[重量%]
固体樹脂 RSN-0217 (Dow Corning)	20 - 30	25 -35
液体樹脂 Silres MSE100 (Wacker)	5 -15	5 -15
ジビニルベンゼン(DVB)	< 1	< 1
繊維含有量	55 - 65	50 -60

表2

【0097】

【0091】少なくとも1種の有機樹脂も含む、本発明による予備含浸繊維強化複合材料の一部の一般的な配合物が、以下の表3に提示される。

【0098】

【表 3】

配合物3	ピッチ繊維をベースとする プリプレグ [重量%]	PAN繊維をベースとする プリプレグ [重量%]
固体樹脂 RSN-0217 (Dow Corning)	20 - 30	25 - 35
液体樹脂 Silres MSE100 (Wacker)	0 - 5	0 - 5
フェノール樹脂 Norsophen 1203	5 - 10	5 - 10
ジビニルベンゼン(DVB)	< 1	< 1
繊維含有量	55 - 65	50 -60

表3

10

【0099】

* * *

【0092】本発明の対象はまた、特に本発明による、上でなおより詳細に記載されている通りの、予備含浸繊維強化複合材料（後続の成形および熱分解操作にかけられて、繊維強化複合材料を作製することが意図される）を作製するための方法である。

【0100】

【0093】一般的な態様によると、前記方法は、以下の操作工程：

- － 繊維質塊を層状に配置する工程；
- － 高分子結合剤組成物を配置する工程；
- － 前記繊維質塊に前記高分子結合剤組成物を含浸して予備含浸繊維強化複合材料を得

る工程

を含む。

【0101】

【0094】本発明によると、前述の高分子結合剤組成物は、シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される1種以上の樹脂をベースとする。

【0102】

【0095】上で述べられている通り、「～をベースとする」という表現は、シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される樹脂が、高分子結合剤組成物の少なくとも70重量%を構成することを意味する。

【0103】

【0096】任意に、前述の高分子結合剤組成物は、有機樹脂、好ましくはエポキシ樹脂、フェノール樹脂および／またはビニルエステルもしくはシアネートエステルをベースとする樹脂を含み得る。しかしながら、有機樹脂は、存在する場合、高分子結合剤組成物の30重量%超を構成することはない。

【0104】

【0097】好ましくは、前述の高分子結合剤組成物は、シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される樹脂のみを含み、有機樹脂を含まない。

【0105】

【0098】上で述べられている通り、シルセスキオキサン樹脂は、ポリシロキサンを含み、一方、シルセスキオキサン樹脂は、ポリシルセスキオキサンを含む。

【0106】

【0099】本発明によると、前述の高分子結合剤組成物は、50℃～70℃の温度で55000～100000mPa sの粘度を有する液体である。

【0107】

【00100】含浸工程後、高分子結合剤組成物は、架橋していないまたは部分的にのみ架橋した結合剤高分子マトリックスを形成し、これは、繊維質塊の隙間を満たす。

【0108】

【00101】本発明による予備含浸繊維強化複合材料と関連して上で記載されていることは、本発明による前記予備含浸材料を作製するための方法にも当てはまる。簡潔さのために

20

30

40

50

、この記載は繰り返さないが、これは同様に製造方法にも拡張されることを理解されたい。
【0109】

* * *

【00102】本発明の対象は、本発明による、特に上で記載されている通りの予備含浸繊維強化複合材料（プリプレグ）の成形および熱分解によって得られる繊維強化複合セラミック材料である。

【0110】

【00103】「繊維強化複合セラミック材料」という用語は、一般に、その中に強化繊維が配置されたセラミックまたは部分的にセラミックのマトリックスを有する材料を意味する。

【0111】

【00104】「セラミックマトリックス」という用語は、プレセラミック樹脂のファミリーに属するシロキサンおよび／またはシルセスキオキサン樹脂の熱分解から得られるマトリックスを意味する。マトリックスの部分または完全セラミック化は、熱分解温度を調整して得ることができる。低温（400～900℃）での熱分解処理により、なお有機構造が豊富な、部分的に熱分解された熱分解残渣を得ることが可能になる。より高温での熱分解は、非晶質または結晶無機構造（後者は、およそ1300℃を超える熱分解温度）を形成し得る熱分解残渣の完全セラミック化をもたらす。

【0112】

【00105】セラミックまたは部分的にセラミックのマトリックスの組成は、材料を製造するのに使用されたセラミック前駆体の種類に依存する。

【0113】

【00106】特定の場合において、使用されるセラミック前駆体は、出発ベースとして使用される、本発明による予備含浸繊維強化複合材料（プリプレグ）の高分子結合剤組成物中に含有されるポリシロキサンまたはポリシルセスキオキサンである。セラミックまたは部分的にセラミックのマトリックスは、オキシ炭化ケイ素（SiOC）および／または炭化ケイ素（SiC）を含む。特に、オキシ炭化ケイ素（SiOC）は、様々な長さのSi-O-C鎖からなる非晶質構造を形成し得る。

【0114】

【00107】本発明によると、成形および熱分解によって繊維強化複合セラミック材料が得られるプリプレグは、既に上で記載されている特徴を有し、簡潔さのために、再度示すことはしない、シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される1種以上の樹脂をベースとする高分子結合剤組成物を含浸された繊維質塊を含む。

【0115】

【00108】特に、前述の高分子結合剤組成物は、有機樹脂、好ましくは、エポキシ樹脂、フェノール樹脂および／またはビニルエステルもしくはシアネートエステルをベースとする樹脂を含み得るが、好ましくは、それは、シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される樹脂のみを含み、有機樹脂を含まない。

【0116】

【00109】本発明による繊維強化複合セラミック材料は、前述の繊維質塊の隙間でそれ自体展開し、炭化ケイ素およびSi-O-Cの鎖からなる非晶質構造を含むセラミックまたは部分的にセラミックのマトリックスを含む。炭化ケイ素およびSi-O-Cの鎖は、前記ポリシロキサンおよび／または前記ポリシルセスキオキサンの熱分解プロセスによって生成された。

【0117】

【00110】本発明による、繊維強化および熱分解された複合セラミック材料は、プリプレグの高分子結合剤組成物の熱分解によって生成された多孔性を有する。この多孔性は、プリプレグを得るために使用される樹脂の種類および含有量、成形技術およびパラメーター、熱分解温度を含む多くの可変要素によって調整することができる。典型的には、熱分解後に20～40%の多孔性を有する複合体が得られる。以下、簡潔にするために、「セラミックのマトリックス」という表現は、「セラミックまたは部分的にセラミックのマトリ

10

20

30

40

50

ックス」という表現の代わりに使用される。

【0118】

[00111]次いで、本発明により利用されるプリプレグは、有機樹脂（特にフェノールもしくはエポキシ樹脂、またはビニルエステルもしくはシアネートエステルをベースとする樹脂）を含浸されないまたは少なくともそれらのみが含まれることはないが、シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される１種以上の樹脂をベースとする高分子結合剤組成物に含浸されることによって、伝統的なプリプレグとは区別される。

【0119】

[00112]シロキサンおよびシルセスキオキサン樹脂は、プリプレグ、特に、カーボンファイバーまたはガラスファイバーまたはセラミックファイバーをベースとするプリプレグを製造するために通常使用される有機（主にエポキシド）樹脂とは異なる特徴を有する。

【0120】

[00113]第１に、シロキサンおよびシルセスキオキサン樹脂は、その重量損失が低いおかげで、酸化雰囲気中および不活性雰囲気中の両方でかなり高い温度安定性を示す。

【0121】

[00114]シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂の第２の固有の特徴は、400～900℃の温度での熱分解の結果として、Si-O-C鎖からなる非晶質構造を形成できることである。これらの構造は、およそ1300～1500℃のより高温での熱処理によって結晶化することができる。このようにして、シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される樹脂から開始して、炭化ケイ素、技術的な目的の特性、たとえば、非常に高い硬度、高弾性率、高融点および熱安定性、高熱伝導率を有する化合物を形成することが可能である。

【0122】

[00115]実際、有機樹脂は、熱分解の結果として、炭素質残渣を形成し、これはまた、エポキシ樹脂の場合、非常に制限され、複合体の良好なまとまりを保証するには不十分である。前記炭素質残渣は、さらに、酸化環境中高温での用途には適しておらず、良好な耐摩耗性を保証するのに十分な硬度を有さない。

【0123】

[00116]このため、上で述べられている通り、本発明によると、高分子結合剤組成物は、好ましくは有機樹脂を含有しない。何れの場合も、有機樹脂の存在によってもたらされる負の影響を制限するために、有機樹脂の含有量は、高分子結合剤組成物の30重量%以下である。

【0124】

[00117]熱分解後の重量損失が低減され、炭化ケイ素が形成される可能性のあることを考慮すると、シロキサンまたはシルセスキオキサン樹脂は、高密度化されることになるプリフォームの作製に適する。「高密度化」という用語は、プロセス、たとえば、ポリマー含浸および熱分解（PIP）または液体ケイ素浸透（LSI）を意味する。

【0125】

[00118]以下でより詳細に記載される通り、成形、熱分解および任意に高密度化後、本発明によるプリプレグから得られる繊維強化複合セラミック材料の特徴は、

- － 中程度の機械特性（およそ300～350MPa以下の極限引っ張り応力、この値は、繊維ならびに高密度化の種類およびレベルを含む多くの要素によって影響を受ける）；
- － 熱伝導率（ $> 1 \text{ W} / (\text{m} \cdot ^\circ \text{K})$ ）；
- － 良好な耐摩損性；
- － 何れの場合も高密度化プロセスに応じて可変である、1000℃以下の作用温度である。

【0126】

[00119]このようにして得られた複合体が目的とし得る用途は、特に、高温で、さらには400℃を超えて作用することが意図される構造構成成分である。

10

20

30

40

50

【0127】

[00120]プリフォームがPIP技術を用いた高密度化プロセスにかけられる場合、上記の利点は明白である。ケイ素含有樹脂の使用は、直接、プリフォーム中のマトリックス中に炭化ケイ素を生成させる唯一の方法である。プリフォームがもっぱら有機樹脂をベースとするプリプレグから製造された場合、これは、どのようにも得ることはできない。この側面により、PIP技術を用いて、もっぱら有機樹脂から得られた炭素質プリフォームに同じ技術を適用して得られた複合体よりもマトリックス中の炭化ケイ素の含有量が著しく高い複合体を実現することが可能になる。

【0128】

[00121]逆に、これらの利点は、LSI技術を用いた高密度化の場合にはあまり明白ではない。ケイ素を用いた浸透により、有機ベースのプリプレグ（たとえば、フェノールプリプレグ）から開始したとしてもマトリックス中に大量の炭化ケイ素の形成が可能になることを想起すべきである。

10

【0129】

[00122]好ましい態様によると、セラミックマトリックスは、繊維強化複合セラミック材料の15重量%～70重量%を構成し、一方、繊維質塊は、この材料の30重量%～85重量%を構成する。

【0130】

[00123]繊維およびセラミックマトリックスの含有量は、本発明による繊維強化複合材料において得られることになる特徴に応じて変化し得る。

20

【0131】

[00124]繊維含有量の高い材料は、高い機械特性が必要とされる用途により適する。逆に、セラミックのマトリックスの百分率がより高いと、より高い作用温度または耐機械摩耗が必要とされる用途により適し得る。

【0132】

[00125]特に、繊維質塊は、カーボンファイバー、ガラスファイバー、セラミックファイバーまたはそれらの混合物からなる群から選択される繊維からなり得る。特に、カーボンファイバーは、ポリアクリロニトリル（PAN）由来のカーボンファイバーおよび／またはピッチ由来のカーボンファイバーであり、一方、ガラスまたはセラミックファイバーは、アルミナ、ジルコニアまたは炭化ケイ素からなる。

30

【0133】

[00126]好ましい態様によると、繊維質塊は、カーボンファイバー、PANまたはピッチのみからなる。

【0134】

[00127]好ましくは、繊維質塊は、織物または不織布の1つ以上の層を形成する連続繊維からなる。

【0135】

[00128]あるいは、繊維質塊は、前述の高分子結合剤組成物によって形成されたマトリックス中に分散したチョップ繊維からなり得る。

【0136】

40

[00129]有利には、前述のセラミックマトリックスは、粉末形態の断熱性不活性フィラーを含み得る。

【0137】

[00130]好ましくは、粉末の形態の不活性断熱性フィラーは、酸化物、シリケートおよびホスフェートまたはそれらの組合せからなる群から選択される。

【0138】

[00131]有利には、断熱性不活性フィラーは、エアロゲル形態であり得る。

【0139】

[00132]このフィラーの存在は、材料の熱伝導率を低減するように機能し、その断熱性を向上させる。

50

【0140】

[00133]繊維強化複合材料中の断熱性フィラーの存在は、製品が、熱もしくは耐炎性バリアまたは高温で作用する必要がある構造機能を有する構成成分である場合、好ましい。

【0141】

* * *

[00134]本発明による繊維強化複合セラミック材料の特徴に影響を及ぼす側面は、プリプレグを成形するための技術であるが、これは、それが、こうして得られた複合体の最終密度、したがって、機械抵抗特性に影響を及ぼすからである。

【0142】

[00135]2つの成形技術：

- － 圧縮成形
- － 真空バギング後、オートクレーブ中で硬化

を評価した。

【0143】

[00136]異なる成形技術は、典型的には、異なる圧力で働く。より圧力が高いほど、より高い密度の「硬化されたまま」の複合材料（すなわち、成形操作の終了時、熱分解前）、したがって、優れた機械特性を得ることが可能になる。

【0144】

[00137]圧縮成形の場合、20～およそ80～100 barの圧力；真空バギング（オートクレーブでの硬化が続く）の場合、2～14 barのオーダーの圧力を適用することができる。

【0145】

[00138]圧縮成形による成形の場合、成形圧力が増加するにつれて、成形後（ただし熱分解前）の複合体の密度が増加することが観察された。図1のグラフは、材料が、圧縮成形による成形によりPAN繊維をベースとするプリプレグ（上の表2に示される特徴を有する）から得られた場合の、繊維強化複合材料の密度を成形圧力の関数として示している。およそ50 barを超えると、複合体の最高密度化、したがって、最適な機械特性が得られる。

【0146】

[00139]圧縮成形は、

- － 優れた機械特性を有する複合体を形成すること；
- － 平坦で単純な形状を有する断片を作製すること；
- － より迅速なプロセス時間に適すると言うことができる。

【0147】

[00140]逆に真空バギングは、複雑な形状を有する断片を形成する場合および高い成形密度が必要とされない場合により適する。特に、高密度化されることになるプリフォームを製造するためにプリプレグが使用される場合、成形フェーズにおけるプリプレグの完全コンパクティングは必須ではない。所定の度合いの多孔性は、後続の熱分解の間の層間剥離または膨張が生じるのを回避する目的で求められ得る。次いで、これらの細孔は、後続の高密度化プロセス（PIPまたはLSI）の間に閉じられ得る。

【0148】

[00141]好ましくは、本発明による繊維強化複合セラミック材料は、プリプレグを真空バギング技術による成形および後続の硬化熱処理にかけて得られる。

【0149】

[00142]好ましくは、真空バギングプロセスは、2～14 barの圧力および150～300℃の温度で1～6時間の時間にわたって実施され、その後、250℃～300℃の温度で1～3時間の時間にわたる後硬化サイクルが続いてもよい。

【0150】

[00143]あるいは、本発明による繊維強化複合セラミック材料は、プリプレグを圧縮成

10

20

30

40

50

形技術による熱間成形にかけて得られる。

【0151】

[00144]好ましくは、圧縮成形による熱間成形は、40 bar以上の圧力および200℃以上の温度で60～150分の時間にわたって実施される。

【0152】

[00145]成形操作は、後続の後硬化処理を行うことを条件に、200℃未満、好ましくは、およそ180℃の温度で実施することが可能である。しかしながら、最良の特徴は、300℃での成形により得られることが実験により観察された。

【0153】

[00146]真空バギング技術および圧縮成形技術は、何れも当業者に公知であり、ここでは詳細に記載しない。

10

【0154】

* * *

[00147]本発明の対象は、本発明による、特に上で記載されている通りの繊維強化複合セラミック材料を用いて完全にまたは部分的に得られる製品である。

【0155】

[00148]好ましくは、前述の製品は、熱バリアまたは高温で作用することが意図される構造構成成分を得るために、好ましくは、ポリマー浸透熱分解（PIP）技術を用いた高密度化プロセスにかけられることになるプリフォームである。

【0156】

* * *

[00149]本発明の対象はまた、本発明による、特に上で記載されている通りの繊維強化複合セラミック材料を製造するための方法である。

20

【0157】

[00150]一般的な態様によると、前記方法は、以下の操作工程：

－ 本発明による、特に上で記載されている通りの高分子結合剤組成物を含浸された予備含浸繊維強化複合材（プリプレグ）を配置する工程；および

－ 予備含浸繊維強化複合セラミック材料（プリプレグ）を成形して、前記高分子結合剤組成物を少なくとも部分的に硬化させて、繊維強化複合セラミック材料を得る工程；

－ 前述の繊維強化複合材料を400℃～1500℃の温度で熱分解にかける工程を含む。

30

【0158】

[00151]本発明によると、成形は、プリプレグの高分子結合剤組成物の前記1種以上の樹脂の硬化、したがって、プリプレグの繊維質塊の隙間でそれ自体展開する固体高分子結合マトリックスの形成につながり、それは、プリプレグの高分子結合剤組成物の前述の1種以上の樹脂の硬化によって誘導された架橋の結果として互いに架橋したポリシロキサンおよび／またはポリシルセスキオキサンをベースとする。

【0159】

[00152]好ましくは、成形は、真空バギングおよび後続の硬化熱処理によって実施される。

40

【0160】

[00153]好ましくは、真空バギングプロセスは、2～14 barの圧力および150℃～300℃の温度で1～6時間の時間にわたって実施され、その後、250℃～300℃の温度で1～3時間の時間にわたる後硬化サイクルが続いてもよい。

【0161】

[00154]あるいは、熱間成形は、圧縮成形によって達成される。

【0162】

[00155]好ましくは、圧縮成形による熱間成形は、40 bar以上の圧力および200℃以上の温度で60～150分の時間にわたって実施される。

【0163】

50

[00156]成形操作は、後続の後硬化処理を行うことを条件に、200℃未満、好ましくは、およそ180℃の温度で実施することが可能である。しかしながら、最良の特徴は、300℃での成形により得られることが実験により観察された。

【0164】

[00157]本発明によると、熱分解は、固体結合剤高分子マトリックスの部分分解ならびに前記ポリシロキサンおよび／または前記ポリシルセスキオキサンの炭化ケイ素およびSi-O-C鎖からなる非晶質構造への少なくとも部分変換のために、固体結合剤高分子マトリックス中の細孔の形成を引き起こして、前記繊維強化複合材料から繊維強化複合セラミック材料が得られる。

【0165】

[00158]熱分解処理は、不活性雰囲気中、たとえば、窒素中もしくはアルゴン中、または真空中で実施することができる。典型的には、処理は、0.2～1℃/分の昇温勾配で実行される。熱分解温度は、通常、400～1500℃である。

【0166】

[00159]有利には、方法は、繊維強化複合セラミック材料を高密度化する工程を含み得る。前記高密度化工程は、熱分解工程の後に行われる。

【0167】

[00160]好ましくは、高密度化工程は、ポリマー浸透熱分解（PIP）技術を用いて行われる。

【0168】

[00161]あるいは、高密度化工程は、液体ケイ素浸透（LSI）によって行うこともできる。

【0169】

[00162]好ましくは、高分子結合剤組成物は、プリプレグの25重量%～60重量%を構成し、一方、繊維質塊は、プリプレグの40重量%～75重量%を構成する。

【0170】

[00163]本発明に使用される高分子結合剤組成物および本発明による予備含浸繊維強化複合材料（プリプレグ）を製造するための方法は、本発明による繊維強化複合セラミック材料に関連して上で既に記載されている。記載を簡潔にするために、これらの特徴を再度繰り返すことはしないが、それらは、本発明によるセラミック複合材料を製造するための方法も指すことが理解される。

【0171】

適用例

[00164]述べられている通り、本発明による予備含浸繊維強化複合材料は、高温（400℃よりさらに高い）で作用することが意図される構成成分、たとえば、耐熱隔壁または高温で作用することが意図される他の構成成分の製造（後続の処理および加工による）のための基本材料としての特定の用途が見出される。

【0172】

[00165]有機樹脂を含まない、または少なくとも有機樹脂、たとえば、エポキシまたはフェノール樹脂のみを含浸されていることはない、本発明による予備含浸繊維強化複合材料は、400℃～1500℃の温度の熱分解後、こうして得られた複合材料を、高密度化プロセスのためのプリフォームを製造するのに適当、かつより高い硬度を特徴として、優れた耐摩耗性および高い熱伝導率を保証するものするような非晶質および／または結晶無機構造の形成をもたらす得ることを、実験により証明することが可能であった。

【0173】

[00166]特に、有機樹脂を含有しないまたは少なくともそのみを含有することではなく、1種以上のシロキサン樹脂および／またはシルセスキオキサン樹脂をベースとする高分子結合剤組成物を含浸されたプリプレグの成形および熱分解によって得られた、本発明による繊維強化複合セラミック材料が、それを高密度化プロセスのためのプリフォームの製造に適当なものにするような炭化ケイ素およびSi-O-Cの鎖からなる非晶質無機構造

10

20

30

40

50

を有し、それが、高い熱伝導率およびより高い硬度を特徴として、優れた耐摩耗性を保証することが実験により証明された。

【0174】

【00167】有機樹脂を含まない、高分子結合剤組成物の2種の異なる配合物を含浸されたプリプレグから開始して、本発明による繊維強化複合材料を試験した。2種の配合物は、一方の配合物がピッチ由来のカーボンファイバーで作製されており、もう一方の配合物がポリアクリロニトリル（PAN）由来のカーボンファイバーで作製されている点で本質的に異なる。

【0175】

【00168】両方の配合物において、同じ樹脂を使用し、樹脂と繊維との体積比を一定に維持するように重量比を変化させた。異なる種類の繊維は異なる密度を有することから、これが必要になる。

【0176】

【00169】2種の配合物は、上の表2に示される2種の配合物に対応する。

【0177】

【00170】高分子結合剤組成物として、2種のシロキサン樹脂の混合物を使用した。そのうち1種は周囲温度で固体のものであり、1種は周囲温度で液体のものである。固体樹脂と液体樹脂との重量比は、100/30～100/50である。

【0178】

【00171】使用した固体樹脂は、樹脂RSN-0217（Dow Corningにより販売されている）であった；これは、およそ80℃の融点を有する、周囲温度で固体のフェニルシロキサン樹脂である。

【0179】

【00172】使用した液体樹脂は、樹脂Silres MSE100（Wackerによって販売されている）であった；これは、周囲温度でおよそ25～40MPaの低粘度を特徴とする、周囲温度で液体のメチルメトキシシロキサン樹脂である。

【0180】

【00173】固体樹脂は液体樹脂に可溶であり、それぞれ100/30および100/50の固体と液体との重量比を有する溶液が、プリプレグの製造のために最適な特性を有する。特に、混合物は、周囲温度で半固体および粘着性の外見を有する一方、50～70℃では、繊維に含浸するのに理想的な特徴である非常に粘性の液体として（55000～100000MPa）である。

【0181】

【00174】一方向ラミネートの形態、すなわち、一方向に沿ってのみ配向された繊維からなるカーボンファイバーを使用した。

【0182】

【00175】繊維（ピッチまたはPAN繊維）のラミネートに、70～75℃の温度で高分子結合剤組成物を含浸し、プリプレグを得た。

【0183】

【00176】次いで、こうして得られた含浸ラミネート（プリプレグ）を、成形にかけ、樹脂の硬化（架橋）を誘導し、繊維強化複合材料を得た。

【0184】

【00177】特に、圧縮成形によって熱間成形を実施した。2つの異なる圧力：51barおよび26barで試験を行った。成形は、300℃で150分の最短時間にわたって行い、後硬化工程は行わなかった。

【0185】

【00178】繊維ピッチ（一方向ラミネートの形態）を含む配合物から得られた本発明による繊維強化複合材料の試料を、成形（50barでの圧縮成形）および樹脂の完全架橋後、熱分解およびポリマー浸透熱分解プロセス（PIP；3サイクル）を用いた高密度化にかけた。

10

20

30

40

50

【0186】

【00179】熱分解処理は、真空中1500℃で行った。高密度化は、液体シロキサン樹脂を用いて実施した。含浸プロセスは、およそ40mbarの真空レベル、周囲温度で実施した。

【0187】

【00180】試料を、熱伝導率および機械抵抗に関して特徴付けた。

【0188】

【00181】表4は、熱分解およびPIPプロセス（3サイクル）による高密度化後の繊維強化複合セラミック材料の試料の熱伝導率の値を示している。特徴付けは、ASTM E-1461に従い、窒素中400℃でプリプレグの平面に直交する方向にレーザーフラッシュ技術を用いて実施した。

【0189】

【表4】

プリフォーム	複合体密度 [g/cm ³]	比熱 [J/(g·K)]	熱拡散率 [mm ² /s]		熱伝導率 [W/(m·°K)]	
		平均	平均	標準偏差	平均	標準偏差
ラミネート 一方向ピッチ	1,83	1,68	1,38	0,01	4,25	0,02

表4

【0190】

【00182】4W/(m·°K)よりも高い複合体の伝導率のレベルは、部分的に炭化ケイ素に結晶化されたマトリックスの伝導率に由来する。

【0191】

【00183】表5は、熱的に特徴付けされた同じ複合体のいくつかの機械抵抗特性の値を示している。0°配向の繊維を有する複合体を試験して、ASTM C-1341規格に従う3点曲げ試験により特徴付けを行った。測定は、1つの試験片でのみ行った。

【0192】

【表5】

プリフォーム	MOR [MPa]		MOE [GPa]		破断時の変形[%]	
	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差
一方向ピッチ	342	--	175	--	0,21	--

表5

【0193】

【00184】試験により、本発明による繊維強化複合セラミック材料が、成形ならびに後続の熱分解および高密度化後、高温（400℃よりさらに高い）で作用することが意図される構成成分、たとえば、熱バリア、耐炎性バリアまたは構造構成成分の製造につながり得ることが確認された。

【0194】

【00185】高分子結合剤組成物がシロキサン樹脂および／またはシルセスキオキサン樹脂をベースとすることの結果として、400～1500℃の熱分解後、複合材料は、炭化ケイ素およびSi-O-C鎖からなる非晶質構造を有し、これは、1000℃以下（高密度化プロセスに応じて可変）の操作温度を保証する。1500℃以下の温度での熱分解処理の結果として、少なくとも一部の炭化ケイ素の形成により、技術的な目的の特性、たとえば、高硬度、高弾性率、高熱安定性、高熱伝導率を有する複合体がもたらされる。

【0195】

【00186】特に、1W/(m·°K)を十分超える高い熱伝導率は強調する価値がある。

【0196】

[00187]機械抵抗値は、中程度である。特に、およそ300～350MPaの値（この値は、繊維ならびに高密度化の種類およびレベルを含む多くの要素に影響を受ける）に達する曲げ強度（MOR）は強調する価値がある。

【0197】

[00188]最後に、マトリックス中の炭化ケイ素の存在により良好な耐摩損性が保証される。

【0198】

* * *

[00189]したがって、こうして想到した本発明は、事前に設定した目的を達成する。

【0199】

[00190]明らかに、その実際の態様において、本発明はまた、本発明の保護の範囲から逸脱することなく、上で例示したものとは異なる形状および構成を想定してもよい。

【0200】

[00191]さらに、必要に応じて、すべての詳細は、技術的に等価な要素で置きかえられてもよく、使用される寸法、形状および材料は任意のものであってもよい。

以下に、本発明の実施態様を付記する。

1. 繊維塊に高分子結合剤組成物を含浸することによって得られ、繊維強化複合セラミック材料を得るために後続の成形および熱分解操作にかけられることが意図される、層状の予備含浸繊維強化複合材料であって、前記高分子結合剤組成物が、シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される1種以上の樹脂をベースとし、任意に、1種以上の有機樹脂を含んでもよく、前記シロキサン樹脂がポリシロキサンを含み、前記シルセスキオキサン樹脂がポリシルセスキオキサンを含むこと、ならびに前記高分子結合剤組成物が、50℃～70℃の温度で55000～10000mPasの粘度を有する液体であることを特徴とし、前記高分子結合剤組成物が、前記繊維質塊の隙間を満たす、架橋していないまたは部分的にのみ架橋した高分子結合マトリックスを形成する、予備含浸繊維強化複合材料。

2. 前記高分子結合剤組成物が、シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される樹脂のみを含み、有機樹脂を含まない、1に記載の材料。

3. 前記高分子結合剤組成物が、前記予備含浸繊維強化複合材料の25重量%～60重量%を構成し、前記繊維質塊が、前記予備含浸繊維強化複合材料の40重量%～75重量%を構成する、1または2に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

4. 前記高分子結合剤組成物が、

— シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される、40℃～90℃の融点範囲を有する、室温で固体の少なくとも1種の樹脂；ならびに

— シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される、室温で1mPas～5000mPasの粘度を有する、室温で液体の少なくとも1種の樹脂；の混合物を含み、

室温で固体の樹脂と室温で液体の樹脂との重量比が、100/30～100/50である、1、2または3に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

5. 前記周囲温度で固体の樹脂が、フェニルシロキサン、メチルシロキサン、メチルメトキシシルセスキオキサン、メチルシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択され、前記周囲温度で液体の樹脂が、メチルメトキシシロキサンおよびメチルフェニルビニルシロキサン樹脂からなる群から選択される、4に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

6. 前記高分子結合剤組成物が、

— シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される、周囲温度で1mPas～5000mPasの粘度を有する、周囲温度で液体の単一の樹脂；ならびに

— 粉末形態の不活性フィラー

の混合物を含み、

不活性フィラーと室温で液体のポリマーとの体積比が10/100～40/100である、1、2または3に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

10

20

30

40

50

7. 前記高分子結合剤組成物が、ポリシロキサンおよびポリシルセスキオキサンを可溶化することができる化合物から選択される少なくとも1種の溶媒をさらに含み、好ましくは、前記溶媒がジビニルベンゼンである、先行する何れか1項に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

8. 前記高分子結合剤組成物が、100℃よりも高い温度で前記高分子組成物のポリマーの架橋を促進するように適合された少なくとも1種の触媒をさらに含み、好ましくは、前記触媒が、チタネート、金属オクトエートおよびアミンからなる群から選択され、さらに好ましくは、前記触媒が、チタンテトラブタノレート、亜鉛オクトエートおよびN-3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミンからなる群から選択され、好ましくは、前記触媒が、前記予備含浸繊維強化複合材料の高分子マトリックスの1重量%未満を構成する、先行する何れか1項に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

10

9. 前記高分子結合剤組成物が、好ましくは、酸化物、シリケートおよびホスフェートまたはそれらの組合せからなる群から選択される断熱性不活性フィラーをさらに含み、好ましくは、前記断熱性不活性フィラーが、前記予備含浸繊維強化複合材料の1体積%~30体積%を構成する、先行する何れか1項に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

10. 前記繊維質塊が、カーボンファイバー、ガラスファイバー、セラミックファイバーまたはそれらの混合物からなる群から選択される繊維からなり、好ましくは、前記カーボンファイバーがポリアクリロニトリル(PAN)由来のカーボンファイバーおよび/またはピッチ由来のカーボンファイバーであり、前記ガラスまたはセラミックファイバーが、好ましくはシリカ、アルミナ、ジルコニアまたは炭化ケイ素からなる、先行する何れか1項に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

20

11. 前記繊維質塊が、繊維または不織布の1つ以上の層を形成する連続繊維からなる、何れか1項に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

12. 前記繊維質塊が、前記高分子結合剤組成物によって形成されたマトリックス中に分散したチョップドファイバーからなる、1~14の何れか1項に記載の予備含浸繊維強化複合材料。

13. 繊維強化複合材料を作製するために後続の成形および完全硬化操作にかけられることが意図される予備含浸繊維強化複合材料を作製するための方法であって、以下の操作工程:

— 繊維質塊を層状に配置する工程;

— 高分子結合剤組成物を配置する工程;

— 前記繊維質塊に前記高分子結合剤組成物を含浸して予備含浸繊維強化複合材料を得る工程

30

を含み、

前記高分子結合剤組成物が、シロキサン樹脂およびシルセスキオキサン樹脂からなる群から選択される1種以上の樹脂をベースとし、任意に、1種以上の有機樹脂を含んでもよく、前記シロキサン樹脂が、ポリシロキサンを含み、前記シルセスキオキサン樹脂がポリシルセスキオキサンを含むこと、ならびに前記高分子結合剤組成物が、50℃~70℃の温度で55000~10000mPa sの粘度を有する液体であることを特徴とし、前記含浸工程後に、前記高分子結合剤組成物が、前記繊維質塊の隙間を満たす、架橋していないまたは部分的にのみ架橋した高分子結合マトリックスを形成する、方法。

40

14. 1~12の何れか1項に記載の予備含浸繊維強化複合材料の成形および後続の熱分解によって得られる繊維強化複合セラミック材料であって、前記繊維強化複合セラミック材料が、前記予備含浸繊維強化複合セラミック材料の繊維質塊の隙間でそれ自体展開し、炭化ケイ素およびSi-O-C鎖からなる非晶質構造を含むセラミックまたは部分的にセラミックのマトリックスを含み、前記炭化ケイ素および前記Si-O-C鎖が前記ポリシロキサンおよび/または前記ポリシルセスキオキサンの熱分解プロセスによって生成されており、前記繊維強化複合セラミック材料が、プリプレグの高分子結合剤組成物の熱分解によって生成された多孔性を有する、繊維強化複合セラミック材料。

15. 前記セラミックまたは部分的にセラミックのマトリックスが、前記繊維強化複合セラミック材料の15重量%~70重量%を構成し、前記繊維質塊が、前記繊維強化複合

50

セラミック材料の30重量%～85重量%を構成する、14に記載の繊維強化複合セラミック材料。

16. 前記セラミックまたは部分的にセラミックのマトリックスが、好ましくは、酸化物、シリケートおよびホスフェートまたはそれらの組合せからなる群から選択される、粉末形態の断熱性不活性フィラーを含む、14または15に記載の繊維強化複合セラミック材料。

17. 前記成形が、真空バギングおよび後続の硬化の熱処理によって実施され、好ましくは、前記真空バギングが、2～14 barの圧力および180℃～300℃の温度で60～150分の時間にわたって実施される、14～16の何れか1項に記載の繊維強化複合セラミック材料。

18. 前記成形が、好ましくは、40 bar以上の圧力および200℃以上の温度で60～150分の時間にわたって実施される圧縮成形によって熱間で実施される、14～16の何れか1項に記載の繊維強化複合セラミック材料。

19. 14～18の何れか1項に記載の繊維強化複合セラミック材料を用いて作製されたことを特徴とする製品であって、好ましくは、熱バリアまたは高温で作用することが意図された構造構成成分の製造のための、ポリマー浸透熱分解（PIP）技術を用いた高密度化プロセスにかけられることが意図されたプリフォームである、製品。

20. 繊維強化複合セラミック材料を製造するための方法であって、以下の操作工程：

－ 1～12の何れか1項に記載の高分子結合剤組成物を含む予備含浸繊維強化複合セラミック材料を配置する工程；および

－ 前記予備含浸繊維強化複合セラミック材料を成形して、前記高分子結合剤組成物を少なくとも部分的に硬化させて、繊維強化複合材料を得る工程；

－ 前記繊維強化複合材料を400℃～1500℃の温度での熱分解にかける工程を含み、

前記成形が、前記予備含浸繊維強化複合セラミック材料の前記高分子結合剤組成物の前記1種以上の樹脂の硬化、したがって、前記予備含浸繊維強化複合セラミック材料の繊維質塊の隙間でそれ自体展開し、前記高分子結合剤組成物の前記1種以上の樹脂の硬化によって誘導される架橋の結果として互いに架橋したポリシロキサンおよび／またはポリシルセスキオキサンをベースとする、固体高分子結合マトリックスの形成につながることを特徴とし、前記熱分解が、前記固体高分子結合マトリックスの部分分解ならびに前記ポリシロキサンおよび／または前記ポリシルセスキオキサンの炭化ケイ素およびSi-O-C鎖からなる非晶質構造への少なくとも部分変換のために、前記固体高分子結合マトリックス中の細孔の形成を引き起こして、前記繊維強化複合材料から繊維強化複合セラミック材料を得る、方法。

21. 前記成形が、真空バギングおよび後続の硬化の熱処理によって実施され、好ましくは、前記真空バギングが、2～14 barの圧力および180℃～300℃の温度で60～150分の時間にわたって実施される、20に記載の方法。

22. 前記成形が、好ましくは、40 bar以上の圧力および200℃以上の温度で60～150分の時間にわたって実施される、圧縮成形技術によって熱間で実施される、20に記載の方法。

23. 前記熱分解工程後に行われる、前記繊維強化複合セラミック材料を高密度化する工程であって、好ましくは、ポリマー浸透熱分解（PIP）技術を用いて行われる、工程を含む、20～22の何れか1項に記載の方法。

10

20

30

40

50

【図面】
【図 1】

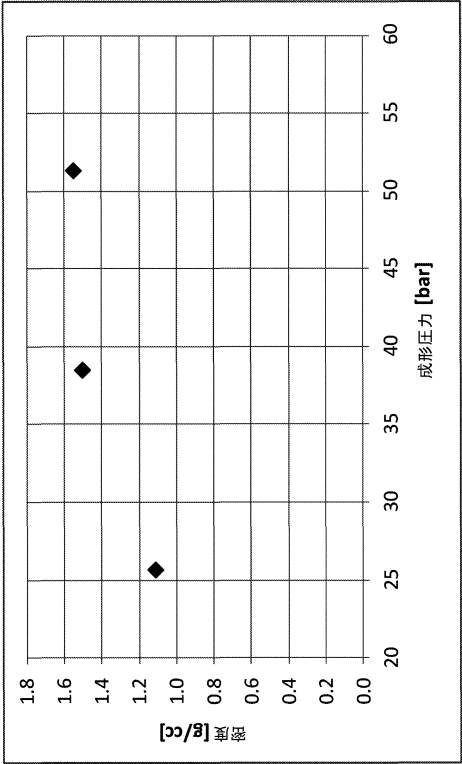


FIG.1

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (74)代理人 100179062
弁理士 井上 正
- (74)代理人 100199565
弁理士 飯野 茂
- (74)代理人 100219542
弁理士 大宅 郁治
- (74)代理人 100153051
弁理士 河野 直樹
- (74)代理人 100162570
弁理士 金子 早苗
- (72)発明者 カバリ、ロレンツォ
イタリア国、ベルガモ、24040 ステッツァーノ、ピアレ・エウロパ 2、ペトロセラミクス・
エス・ピー・エー内
- (72)発明者 バッレ、マッシミリアーノ
イタリア国、ベルガモ、24040 ステッツァーノ、ピアレ・エウロパ 2、ペトロセラミクス・
エス・ピー・エー内
- 審査官 浅野 昭
- (56)参考文献 米国特許第06743393 (US, B1)
特開平05-254965 (JP, A)
特開平09-100174 (JP, A)
独国特許出願公開第04016052 (DE, A1)
英国特許出願公開第02150581 (GB, A)
特表2011-500938 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C04B 35/80-35/84